

**PROCÉDÉ DE CRÉATION D'UNE LIAISON CARBONE-CARBONE PAR  
COUPLAGE ENTRE UN GROUPE TRANSFÉRABLE ET UN GROUPE  
ACCEPTEUR**

5 [0001] La présente invention concerne un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone en présence d'un catalyseur de type palladocycle.

[0002] Le couplage de nucléophiles organométalliques avec des halogénures ou des sulfonates organiques, en présence d'un catalyseur à base de nickel, de

10 palladium ou de platine, est actuellement le moyen le plus performant de réaliser des liaisons carbone-carbone.

[0003] De telles réactions de couplage croisé donnent accès à de très nombreux produits servant les marchés de la chimie, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration

15 de cristaux liquides, etc.

[0004] Les réactifs de Grignard ont été les premiers organométalliques employés avec succès pour ce type de réaction, et par la suite, de nombreux autres nucléophiles dérivés du lithium, du zinc, de l'étain, du titane, etc. ont été testés.

[0005] Un progrès conséquent a été apporté par Suzuki et coll. (*J. Organomet. Chem.*, 1999, 675,147) en introduisant, dans la réaction de couplage, des acides boroniques, puis Hiyama et coll. (*J. Organomet. Chem.*, 2002, 653(1-2), 303) ont montré que, dans certaines conditions, les organosilylés, également compatibles avec une large gamme de fonctionnalités, peuvent se coupler avec des halogénures organiques en présence de catalyseur au palladium et d'un activateur anionique.

20 [0006] Les travaux de C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, 2002, 67, 5588-5594) décrivent également des réaction de couplage de type de celles de Suzuki à l'aide de catalyseurs de type palladocycles et d'acides arylboroniques.

[0007] L'avantage des dérivés organosilylés réside dans le fait qu'il est aisément préparer à partir de chlorosilanes. Ils sont d'un coût moins élevé et plus aisément purifiés que les acides organoboroniques qui ont tendance à polymériser. En outre,

25 les effluents de réaction avec des organosilylés posent moins de problèmes que les

rejets de réaction avec des acides organoboroniques, eu égard à l'environnement et les réglementations en vigueur.

[0008] La demande de brevet WO 01/94355 divulgue un procédé de couplage carbone-carbone à partir de dérivés silylés et d'un électrophile organique en 5 présence d'un activateur anionique basique et nucléophile et d'un catalyseur qui est un métal du groupe 10. Cependant, le procédé décrit dans cette demande conduit à des sous-produits d'homocouplage indésirables, ce qui est nuisible à la fourniture de composés de très grande pureté pour les applications définies plus haut.

[0009] Toutefois il est indiqué que la formation de sous-produits d'homocouplage 10 peut être diminuée par ajout dans le milieu réactionnel de dérivés de phosphine. Leur élimination peut cependant poser des problèmes, tant sur le plan de la difficulté d'obtention de produits de grande pureté, que sur celui du traitement des effluents avant rejet dans l'environnement.

[0010] En outre, les phosphines sont relativement difficiles à synthétiser, 15 généralement instables et leur coût est élevé.

[0011] Il existe par conséquent un besoin d'un nouveau procédé de synthèse permettant la création d'une liaison carbone-carbone entre un groupe transférable et un groupe accepteur qui s'affranchisse des inconvénients liés aux procédés de l'art antérieur.

[0012] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir un 20 procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type boronique.

[0013] Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de 25 couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type phosphine.

[0014] Un troisième objectif consiste à éviter, ou tout au moins réduire, la 30 formation de sous-produits d'homocouplage lors de la création d'une liaison carbone-carbone dans un procédé qui vise le couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

[0015] Un quatrième objectif de la présente invention est de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à la création d'une liaison carbone-carbone lors d'un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

[0016] Un cinquième objectif de la présente invention consiste à obtenir un 5 couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec une cinétique sensiblement plus élevée que celle observée avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur.

[0017] L'obtention de produits de couplage entre un groupe transférable et un 10 groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec de bons rendements, notamment supérieurs à ceux observés avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur, représente également une des objectifs de la présente invention.

[0018] D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de l'invention qui suit.

[0019] Il a maintenant été découvert que les objectifs exposés ci-dessus peuvent 15 être atteints en totalité ou en partie grâce au procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, par création d'une liaison carbone-carbone, et qui représente l'un des objets de la présente invention exposée en détail ci-après.

[0020] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un procédé de création 20 de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, comprenant les étapes de :

a) activation d'un composé silicié porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;

b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou conséutivement, dans un ordre quelconque,

c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur 25 de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.

[0021] Le procédé peut également être suivi d'un étape d) de séparation, isolement et purification du produit de couplage ainsi obtenu.

[0022] L'étape a) d'activation du composé silicié est effectuée dans un milieu 30 comprenant un solvant de préférence polaire, notamment les éthers parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples non-limitatifs, le dioxane, le tétrahydrofurane,

l'anisole, le dibutyléther, le méthyl-*tert*-butyléther, le diéthyléther de l'éthylèneglycol, le diéthyléther du diéthylèneglycol, le di-iso-propyléther, le dioxane et l'anisole faisant partie des solvants préférés. Bien entendu, des mélanges de ces solvants peuvent être utilisés en toutes proportions.

5 [0023] Le solvant de l'étape d'activation n'est cependant pas limité aux solvants polaires, et il est également possible d'utiliser d'autres solvants, comme par exemple les solvants aromatiques, des mélanges de ces solvants pouvant être utilisés. Le toluène est un représentant possible de cette classe de solvants.

10 [0024] Il reste également entendu que des mélanges d'un ou plusieurs solvants, choisis parmi les solvants polaires, avec un ou plusieurs autres solvants, tels que ceux définis par exemple dans le paragraphe précédent, peuvent être utilisés.

15 [0025] Dans l'étape a) d'activation du composé silicié, on utilise les agents d'activation communément utilisés, et notamment les composés nucléophiles anioniques. En règle générale, ce composé nucléophile anionique est susceptible de libérer des anions, par exemple des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ), des ions de type alcoolates, etc., dans le milieu réactionnel.

20 [0026] Les fluorures organiques ou minéraux peuvent également convenir en tant qu'agents d'activation. On peut citer dans ce cas les fluorures d'alcalino-terreux, en particulier le fluorure de potassium, ainsi que les fluorures de tétra-alkylammoniums, par exemple le fluorure de tétrabutylammonium.

25 [0027] De préférence, l'agent d'activation est choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés. Par exemple l'agent d'activation peut être choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de baryum, le sel de potassium de l'hexaméthyldisilazane (KHMDS), etc.

[0028] De préférence, l'agent d'activation utilisé est un hydroxyde de métal alcalin, et en particulier l'hydroxyde de sodium, sous forme solide, par exemple sous forme de pastilles broyées finement, ou encore sous forme d'une solution aqueuse.

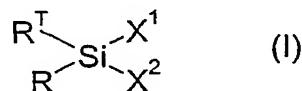
30 [0029] Comme dans le cas du solvant de réaction, des mélanges d'agents d'activation peuvent être utilisés.

[0030] La quantité d'agent d'activation mise en œuvre est telle que le rapport molaire agent d'activation / composé silicié est généralement compris entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6, le plus souvent entre 3 et 5, par exemple environ 4.

[0031] Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le composé silicié devant être activé est coulé dans le mélange solvant/agent d'activation de manière à conserver la température réactionnelle comprise entre 40°C et 120°C, de préférence entre 60°C et 110°C, de préférence encore entre 80°C et 110°C.

[0032] Il va de soi que le milieu réactionnel peut être chauffé ou refroidi, selon le cas, pendant la coulée du composé silicié, de manière que la température du milieu réactionnel reste dans la gamme de valeurs exposées ci-dessus. Le refroidissement ou le chauffage du milieu réactionnel peut être assuré selon toute méthode classique connue de l'homme du métier spécialiste des synthèses organiques.

[0033] Selon un aspect de l'invention, le composé silicié porteur du groupe transférable peut être de tout type, et en particulier un dihalogénosilane répondant à la formule (I) :



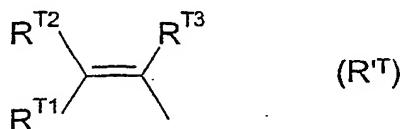
dans laquelle :

•  $X^1$  et  $X^2$ , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome et iodé, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore  $X^1$  et  $X^2$  sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

•  $R$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical  $R^T$  défini ci-dessous ;

•  $R^T$  représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant éventuellement substitué,  $R^T$  représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

[0034] Le groupe transférable  $R^T$  peut par exemple représenter un groupe de formule  $R'^T$  suivante :



5 dans lequel :

$R^{T1}$ ,  $R^{T2}$  et  $R^{T3}$ , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, 10 monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités.

[0035] L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou 15 non.

[0036] La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

20 [0037] La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

25 [0038] Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

[0039] Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyle, etc.

**[0040]** Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

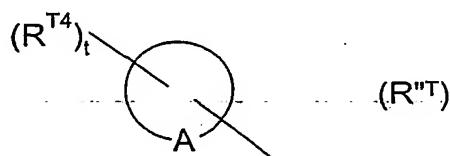
**[0041]** Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

**[0042]** Dans le groupe  $R^T$ ,  $R^{T1}$  peut également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphtyle.

**[0043]** Quant à  $R^{T2}$  et  $R^{T3}$ , ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

**[0044]** Dans le groupe  $R^T$ ,  $R^{T1}$ ,  $R^{T2}$  et  $R^{T3}$  représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien  $R^{T1}$  représente un groupe phényle et  $R^{T2}$  et  $R^{T3}$  représentent un atome d'hydrogène.

**[0045]** Le groupe transférable  $R^T$  peut également représenter un groupe de formule  $R''^T$  suivante :



dans lequel :

A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;

R<sup>T4</sup>, identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle, t représente le nombre de substituants sur le cycle.

[0046] En particulier, A est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

\* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ;

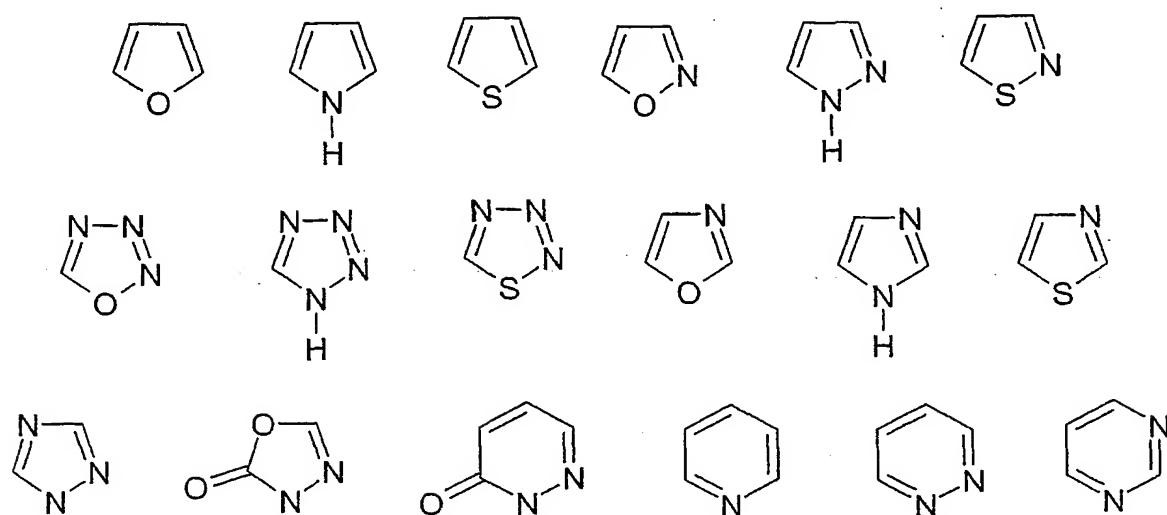
\* un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

[0047] Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicycle aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphtalène ; un bicycle partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène.

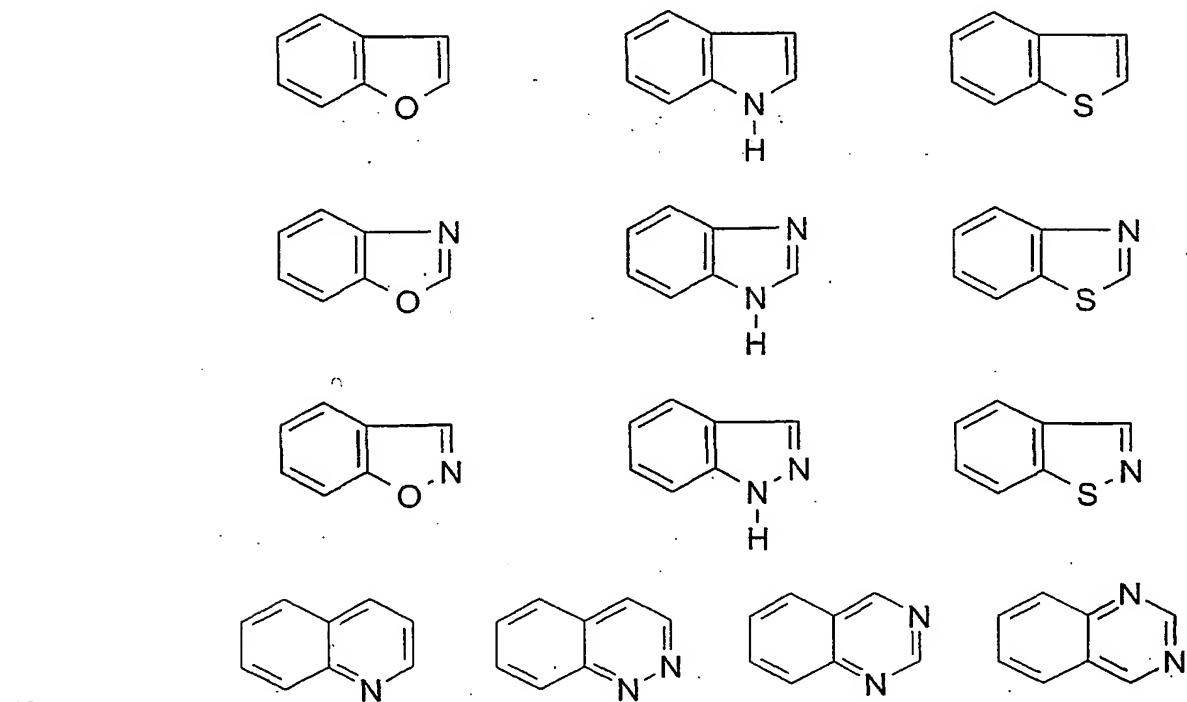
[0048] L'invention envisage également le fait que A peut représenter le reste d'un hétérocycle. Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente l'un des cycles suivants :

- un hétérocycle aromatique répondant à l'une des formules suivantes :

- 9 -

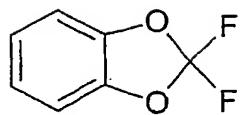
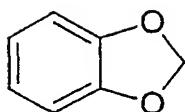


5 - un bicycle aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique représenté par l'une des formules suivantes :

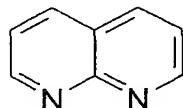


10

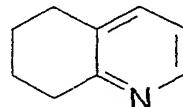
- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle représenté par l'une des formules suivantes :



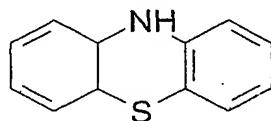
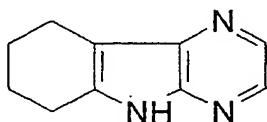
- un bicycle aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques de formule :



5 - un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un hétérocycle aromatique répondant à la formule :



- un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle aromatique de formules :



10

[0049] Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé de formule (I) possédant un groupe transférable  $R''^T$  tel que défini précédemment, dans lequel A représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphtalénique.

15

[0050] Le groupe transférable  $R''^T$  peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

20

[0051] Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4 substituants  $R^{T4}$  sur un noyau aromatique.

[0052] Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif.

[0053] Le ou les groupes  $R^{T4}$ , identiques ou différents, représentent préférentiellement l'un des groupes suivants :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ;

5 - un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;

- un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy,

10 éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ;

- un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ;

- un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ;

- un groupe de

15 formule  $-R^1-OH$ ,  $-R^1-SH$ ,  $-R^1-COOR^2$ ,  $-R^1-CO-R^2$ ,  $-R^1-CHO$ ,  $-R^1-CN$ ,

$-R^1-N(R^2)_2$ ,  $-R^1-CO-N(R^2)_2$ ,  $-R^1-SO_3Z$ ,  $-R^1-SO_2Z$ ,  $-R^1-Y$ ,  $-R^1-CF_3$  ; formules dans lesquelles  $R^1$  représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent,

linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes

20  $R^2$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe  $R^2$  ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

25 [0054] Il doit être compris que les différents substituants présents dans le dihalogénosilane de formule (I) et tels qu'ils viennent d'être décrits sont choisis de manière qu'ils n'interfèrent pas, et en particulier qu'ils ne réagissent pas, avec le milieu réactionnel, notamment avec les agents d'activation, dans les conditions d'activation.

30 [0055] Les composés préférés de formule (I) ci-dessus définie sont ceux possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

o  $X^1$  et  $X^2$  sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

o R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical  $R^T$  défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, iso-propyle, butyle, tert-butyle, sec-butyle, iso-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;

o  $R^T$  représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

10 [0056] Les composés de formule (I) particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention sont ceux pour lesquels :

o  $X^1$  et  $X^2$  représentent chacun un atome de chlore ;

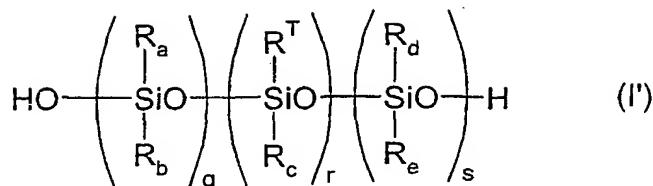
o R représente le radical méthyle ou un radical phényle éventuellement substitué ; et

15 o  $R^T$  représente un radical phényle éventuellement substitué.

[0057] Les composés de formule (I) sont soit disponibles directement dans le commerce, soit obtenus à partir de diverses sources de silicium selon des modes opératoires connus de l'homme du métier ou disponibles dans la littérature scientifique, la littérature brevet, les bases de données informatisées, les "Chemical Abstracts" ainsi que l'internet.

[0058] À titre d'exemple, le composé de formule (I) précédemment définie peut être choisi parmi les chlorosilanes, et en particulier, le composé de formule (I) peut être le diphenyldichlorosilane, le méthylphényldichlorosilane ou le méthyltolyl-dichlorosilane.

25 [0059] Selon un autre aspect, le composé silicié porteur du groupe transférable peut avantageusement être choisi parmi les huiles silicones, génériquement dénommées polysiloxanes. Des exemples de polysiloxanes convenables pour le procédé de la présente invention répondent à la formule (I') :



dans laquelle :

$R^T$  représente un groupe transférable tel que défini précédemment ;

$R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  et  $R_e$ , identiques ou différents sont choisis indépendamment

5 les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié  
contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical  $R^T$  précédemment défini ;

$r$  représente un nombre entier compris entre 1 et 10, bornes incluses ;

$q$  représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses ;

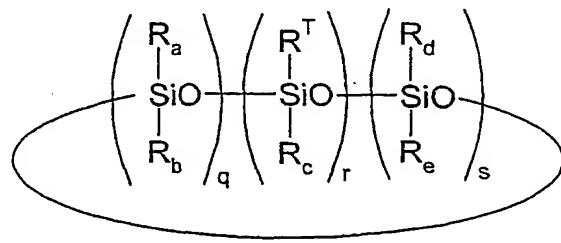
et

10  $q$  représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses,  
la somme  $q + r + s$  étant comprise entre 4 et 10, bornes incluses.

[0060] Les polysiloxanes de formule (I') peuvent également se présenter sous

forme cyclique, c'est-à-dire sous forme de cycle dont les atomes endocycliques sont  
alternativement le silicium et l'oxygène. De tels polysiloxanes cycliques peuvent être

15 représentés schématiquement par la formule suivante :



dans laquelle :

$R^T$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R_e$ ,  $q$ ,  $r$  et  $s$  sont tels que définis précédemment.

[0061] Les huiles silicone, et en particulier les polysiloxanes, cycliques ou non, de

20 formule (I') sont des composés connus, et disponibles, notamment dans les

industries des silicones. En outre, les composés de formule (I') peuvent également

être facilement préparés par hydrolyse en milieu aqueux tamponné des composés de  
formule (I) définis supra.

5 [0062] De la même manière que pour les dihalogénosilanes de formule (I), il doit être compris que les différents substituants présents dans les huiles silicone, et en particulier les composés de formule (I'), doivent être tels qu'ils n'interfèrent pas, et en particulier qu'ils ne réagissent pas, avec le milieu réactionnel, notamment avec les agents d'activation, dans les conditions d'activation.

[0063] Pour les composés de formule (I'), qu'ils soient linéaires ou cycliques, on préfère ceux pour lesquels :

10 •  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  et  $R_e$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, le radical  $R^T$  défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;

15 •  $R^T$  représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

20 [0064] Parmi les huiles silicones convenables pour le procédé de la présente invention, on peut citer celles obtenues par hydrolyse des dihalogénosilanes de formule (I) tels que définis précédemment, les alkylarylpolysiloxanes, en particulier les méthylarylpolysiloxanes, et par exemple le méthylphénylpolysiloxane, commercialisé par la société Rhodia sous le nom de Rhodorsil H550®.

25 [0065] Comme il a été dit auparavant, les composés siliciés porteurs d'un groupement transférable utilisés dans le procédé de la présente invention, doivent être activés, avant d'opérer la réaction de couplage proprement dite.

30 [0066] La durée d'activation dépend de la nature et de la quantité du composé porteur du groupe transférable (par exemple composé de formule (I) ou de formule (I')), du solvant utilisé et de l'agent d'activation utilisé. Cette durée varie en général de quelques minutes à quelques jours. Elle est le plus souvent inférieure à quelques heures, avantageusement inférieure à 3 heures.

[0067] Lorsque le composé porteur du groupe transférable est activé, celui-ci peut être directement mis en œuvre dans l'étape suivante b) et/ou c), c'est-à-dire qu'il lui est ajouté un composé porteur d'un groupe accepteur de type  $-C=C-X$  permettant

la création d'une liaison -C-C- et, de manière simultanée ou consécutive, dans un ordre quelconque, un catalyseur de type palladocycle.

[0068] Plus précisément, le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) suivante :

5



dans laquelle :

10  $\text{R}^{\text{A}}$  représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position  $\alpha$  d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ; et

X représente un groupe partant.

15 [0069] De préférence,  $\text{R}^{\text{A}}$  représente un groupe hydrocarboné aliphatique comprenant une double liaison en position  $\alpha$  du groupe partant X ou un groupe hydrocarboné cyclique comprenant une insaturation portant le groupe partant X, ou encore représente un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique.

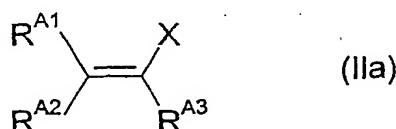
20 [0070] De préférence, X représente un atome d'halogène, un groupe perhaloalkyle, tel que trifluorométhyle, ou un groupe ester sulfonique de formule  $-\text{OSO}_2-\text{R}'$ , dans lequel  $\text{R}'$  est un groupe hydrocarboné. Dans la formule du groupe ester sulfonique,  $\text{R}'$  est un groupe hydrocarboné d'une nature quelconque. Toutefois, étant donné que X est un groupe partant, il est intéressant d'un point de vue économique que  $\text{R}'$  soit d'une nature simple, et représente par conséquent avantageusement un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de 25 carbone, de préférence, un groupe méthyle ou éthyle ;  $\text{R}'$  peut cependant également représenter par exemple un groupe phényle ou tolyle ou un groupe trifluorométhyle. Par exemple, lorsque le groupe partant X est un groupe triflate, ceci correspond à un groupe  $-\text{OSO}_2-\text{R}'$ , dans lequel  $\text{R}'$  représente le groupe trifluorométhyle.

30 [0071] Comme groupes partants préférés, on choisit de préférence un atome d'halogène, notamment un atome de brome ou de chlore, de préférence encore un atome de chlore.

[0072] Les composés de formule (II) visés tout particulièrement selon le procédé de l'invention peuvent être classés en deux groupes :

- (1) ceux de type aliphatique portant une double liaison et que l'on peut représenter par la formule (IIa) :

5



formule (IIa) dans laquelle :

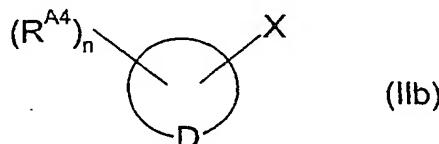
$R^{A1}$ ,  $R^{A2}$  et  $R^{A3}$ , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités ;

10

$X$  symbolise le groupe partant tel que précédemment défini,

15

- (2) ceux de type aromatique que l'on désigne par la suite par "composé halogénoaromatique" et que l'on peut représenter par la formule (IIb) :



dans laquelle :

20

$D$  symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique .

$X$  représente un groupe partant tel que précédemment défini,

$R^{A4}$ , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle,

$n$  représente le nombre de substituants sur le cycle.

25

[0073] L'invention s'applique aux composés insaturés répondant à la formule (IIa) dans laquelle  $R^{A1}$  représente préférentiellement un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé.

[0074] L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou non.

5 [0075] La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

10 [0076] La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

15 [0077] Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

[0078] Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyle, etc.

20 [0079] Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

25 [0080] Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

30 [0081] Dans la formule (IIa), R<sup>A1</sup> doit être compris comme possédant la même définition que celle donnée précédemment pour R<sup>T1</sup> et peut donc également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe

hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphtyle.

5 [0082] Quant à  $R^{A2}$  et  $R^{A3}$ , possédant les définitions identiques à celles données pour  $R^{T2}$  et  $R^{T3}$  définis précédemment, ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

10 [0083] Dans la formule (IIa),  $R^{A1}$ ,  $R^{A2}$  et  $R^{A3}$  représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien  $R^{A1}$  représente un groupe phényle et  $R^{A2}$  et  $R^{A3}$  représentent un atome d'hydrogène.

[0084] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIa), on peut citer notamment le chlorure ou le bromure de vinyle ou le  $\beta$ -bromo- ou  $\beta$ -chlorostyrène.

15 [0085] L'invention s'applique notamment aux composés halogénoaromatiques répondant à la formule (IIb) dans laquelle D représente le reste d'un composé cyclique possédant la même définition que celle donnée pour le reste du composé cyclique A du groupe  $R^{T7}$  défini précédemment, c'est-à-dire ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et 20 représentant au moins l'un des cycles précédemment décrits pour A, c'est-à-dire un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique ou un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique.

[0086] Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicycle aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphtalène ; un bicycle partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène.

[0087] L'invention envisage également le fait que D peut représenter le reste d'un hétérocycle. Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente l'un des cycles déjà listés précédemment pour A du groupe  $R^{T7}$ .

[0088] Dans le procédé de l'invention, on met en œuvre préférentiellement un composé halogénoaromatique de formule (IIb) dans laquelle D représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphtalénique.

[0089] Le composé aromatique de formule (IIb) peut être porteur d'un ou 5 plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

[0090] Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 10 4 substituants R<sup>A4</sup> sur un noyau aromatique.

[0091] Des exemples de substituants R<sup>A4</sup> sont en particuliers ceux donnés comme exemple de R<sup>T4</sup> plus haut dans la description. Cette liste de substituants ne présente toutefois pas de caractère limitatif.

[0092] La présente invention s'applique tout particulièrement aux composés 15 répondant à la formule (IIb) dans laquelle le ou les groupes R<sup>A4</sup> représentent :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ;

20 - un groupe alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;

- un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ;

25 - un groupe de formule -R<sup>1</sup>-OH, -R<sup>1</sup>-N-(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -R<sup>1</sup>-SO<sub>3</sub>Z, formules dans lesquelles R<sup>1</sup> représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle 30 linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de sodium.

[0093] Dans la formule (IIb), n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

[0094] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIb), on peut citer notamment le p-chlorotoluène, le p-bromoanisole, le p-bromotrifluorométhylbenzène.

5 [0095] La quantité du composé porteur d'un groupe partant de formule (II), de préférence de formule (IIa) ou (IIb), mise en œuvre est généralement exprimée par rapport à la quantité de composé silicié porteur d'un groupe transférable. Ainsi, le rapport entre le nombre de moles du composé silicié porteur d'un groupe transférable et le nombre de moles du composé porteur d'un groupe accepteur varie le plus 10 souvent entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2.

[0096] Avant d'engager la réaction de couplage proprement dite, il peut s'avérer avantageux d'ajouter au milieu réactionnel un agent de transfert de phase. La quantité d'agent de transfert de phase appropriée dépend bien entendu de la nature des divers constituants du milieu réactionnel et est généralement comprise entre 15 0,01 moles et 1 mole d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II). Cette quantité est de préférence comprise entre 0,01 moles et 0,1 moles, avantageusement environ 0,05 moles d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II).

20 [0097] L'agent de transfert de phase est de tout type connu de l'homme du métier. Un agent de transfert de phase pouvant être avantageusement utilisé dans le procédé de la présente invention est représenté par les composés de formule :

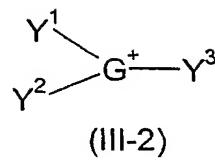
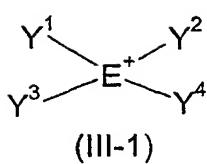


dans laquelle  $A^+$  représente un cation, et  $W^-$  représente un contre-ion choisi parmi ceux habituellement connus de l'homme du métier.

25 [0098] Comme contre-ion  $W^-$ , on peut citer notamment les halogénures, par exemple fluorure, chlorure, bromure, iodure ; ou encore les anions hydroxy, etc.

[0099] Le cation  $A^+$  est généralement un cation organique, notamment de type onium, en particulier choisi parmi les cations ammonium, sulfonium, phosphonium, carbénium, oxonium, picolinium, pyridinium, arsonium, triazolium et iodonium.

30 [0100] Parmi ceux-ci, sont particulièrement préférés les composés de formules générales (III-1) et (III-2) suivantes :



dans lesquelles :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de carbone ;
- 5 -  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisi parmi :
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy carbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
- 10 . un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;
- . un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy carbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;
- 15 . deux desdits radicaux  $Y^1$  à  $Y^4$  pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

**[0101]** Les dérivés d'ammonium quaternaires sont particulièrement avantageux, 20 notamment les tétra-alkylammonium, les trialkylbenzylammonium, les dialkyldiphénylammonium et les alkyltriphényleammonium.

**[0102]** Parmi les composés de formule  $A^\oplus, W^\ominus$ , on peut citer les composés suivants : iodure de tétrabutylammonium, chlorure de tétrabutylammonium, bromure de tétrabutylammonium, bromure de tétraméthylammonium, bromure de cétyltriméthylammonium,  $Bu_4N\text{SCN}$ ,  $Bu_4\text{NOCN}$ ,  $Bu_4\text{NCN}$ ,  $\text{Et}_4\text{NCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $Bu_4\text{NOSO}_2\text{NH}_2$ ,  $Bu_4\text{NONO}_2$ ,  $Bu_4\text{NONO}$ ,  $Bu_4\text{NSPh}$ ,  $\text{Et}_4\text{NSH}$ ,  $\text{MeSNa}$ ,  $Bu_4\text{NSEt}$ ,  $\text{NaSO}_2\text{Me}$ ,  $Bu_4\text{NOAc}$ ,  $Bu_4\text{NOMe}$ ,  $Bu_4\text{NHSO}_4$ ,  $Bu_4\text{NN}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SCu}$  et  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SOCF}$ .

**[0103]** Parmi les agents de transfert de phase particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention, on peut citer notamment l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de

tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

[0104] Il reste bien entendu que la présence d'un agent de transfert de phase n'est pas indispensable pour le procédé de l'invention.

5 [0105] Ainsi, la réaction de couplage, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase tel qu'il vient d'être défini, est réalisée à une température généralement comprise entre la température ambiante et 150°C, de préférence entre 50°C et 110°C, pendant une durée comprise habituellement entre quelques minutes et 4 heures, le plus souvent voisine de 15 minutes à 1 heure et 30 minutes.

10 [0106] Selon la nature du composé de formule (II), la réaction de couplage peut même être quasi instantanée, voire instantanée, ou bien encore durer plus de 1 heure et 30 minutes, voire plus de 4 heures.

15 [0107] Le solvant de la réaction de couplage proprement dite (étape b) est, de manière générale, identique à celui utilisé dans l'étape d'activation du composé halogénosilylé (étape a). Ceci est généralement le cas lorsque le produit de réaction de l'étape a) n'est pas isolé et est directement engagé dans l'étape b).

20 [0108] Il peut toutefois s'avérer utile d'ajouter du solvant avant d'engager dans l'étape b) le produit de réaction de l'étape a), que ce dernier ait été isolé ou non. Le solvant de l'étape b) sera avantageusement choisi parmi les solvants possibles définis pour l'étape a) et tels qu'ils ont été décrits précédemment.

[0109] De façon générale, la quantité de solvant utilisée dans l'étape de couplage est telle que la concentration du composé à groupe accepteur de formule (II) est comprise entre 0,01 M et 2 M, de préférence entre 0,1 M et 1 M.

25 [0110] L'étape de couplage b) se caractérise en outre par l'addition (étape c) d'un catalyseur de type palladocycle, avant, pendant ou bien encore après l'addition du composé porteur d'un groupe accepteur de formule (II) tel que défini précédemment.

30 [0111] Par "catalyseur de type palladocycle" (dénommé simplement "palladocycle" dans la suite du présent exposé), on entend un composé cyclique comprenant dans le cycle une liaison carbone-palladium. Cette liaison carbone-palladium est généralement issue d'une réaction de carbopalladation, notamment substitution, par un atome de palladium, d'un atome d'hydrogène porté

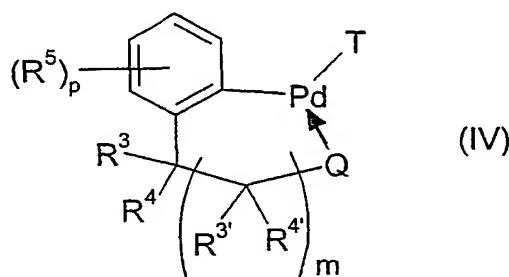
- 23 -

par un atome de carbone d'hybridation  $sp^2$ , par exemple un atome de carbone aromatique, ou par un atome de carbone d'hybridation  $sp^3$ .

**[0112]** De tels palladocycles sont bien connus dans l'art antérieur, et ont été décrits par exemple par K. Hiraki et coll. (*Inorg. Synth.*, 1989, 26, 208-210), M. Pfeffer (*Inorg. Synth.*, 1989, 26, 211-214), C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, 2002, 67, 5588-5594), R. B. Bedford et al. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(21), 4120-4122) et J. Dupont et coll. (*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1917-1927).

**[0113]** À titre d'exemple, les palladocycles pouvant être notamment utilisés dans le procédé de la présente invention répondent à la formule (IV) suivante :

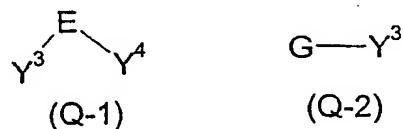
10



dans laquelle :

\* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :

15



groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de carbone ; et

20

-  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisis parmi :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy carbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

25

5

- . un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;
- . un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy carbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;
- 10 .  $Y^3$  et  $Y^4$  pouvant former ensemble un radical alkylène, alcényle ou alcadiényle, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;
- .  $Y^3$  ou  $Y^4$  pouvant former avec  $R^4$  ou  $R^{4'}$ , et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;
- 15 . l'un de  $Y^3$  ou  $Y^4$  pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

20

- $Y^3$  pouvant en outre former un liaison avec  $R^3$  (ou  $R^{3'}$ ) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas  $Y^4$  peut représenter également le groupe hydroxy ;

\* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme

25 du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -SCF<sub>3</sub>, -ONO, -ONO<sub>2</sub>, -OSO<sub>2</sub>N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), -SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, -O(O)CR<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -N<sub>3</sub> et -OR<sup>8</sup> ;

30 \*  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{3'}$  et  $R^{4'}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{3'}$  et  $R^{4'}$ , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{3'}$  ou  $R^{4'}$  pouvant en outre former avec  $Y^3$  et/ou  $Y^4$  et/ou  $R^5$ , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

35 \*  $R^5$ , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel

que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 5 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; un groupe de formule  $-R^1-OH$ ,  $-R^1-SH$ ,  $-R^1-COOR^2$ ,  $-R^1-CO-R^2$ ,  $-R^1-CHO$ ,  $-R^1-CN$ ,  $-R^1-N(R^2)_2$ ,  $-R^1-CO-N(R^2)_2$ ,  $-R^1-SO_3Z$ ,  $-R^1-SO_2Z$ , 10  $-R^1-Y$ ,  $-R^1-CF_3$  ; formules dans lesquelles  $R^1$  représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, 15 isopropylène, isopropylidène ; les groupes  $R^2$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe  $R^2$  ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ;  $R^5$  peut en outre former avec  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^3'$  ou  $R^4'$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  ou un autre substituant  $R^5$ , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé 20 comprenant 5 ou 6 chaînons ;

\*  $R^6$  et  $R^7$ , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{16}$ , linéaire ou ramifié ;

\*  $R^8$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{16}$ , linéaire ou ramifié ;

\* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3 25 ou 4 ; et

\* m représente 0 ou 1.

[0114] Le palladocycle de formule (IV) peut également se présenter sous forme dimère.

[0115] Parmi les palladocycles de formule (IV) définis ci-dessus, on préfère ceux 30 possédant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

\* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;

- Y<sup>3</sup> et Y<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle,

5 linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y<sup>3</sup> ou Y<sup>4</sup> pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

10 - Y<sup>3</sup> pouvant en outre former une liaison avec R<sup>3</sup> (ou R<sup>3'</sup>) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y<sup>4</sup> peut représenter également le groupe hydroxy ;

\* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence encore -Cl, ou bien le groupe triflate, ou le groupe acétate ;

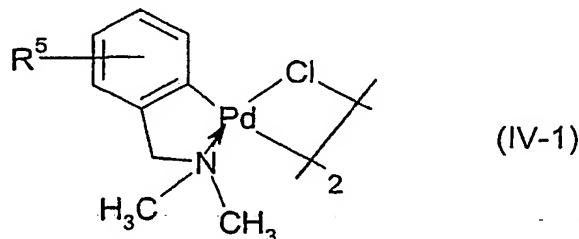
\* R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>3'</sup> et R<sup>4'</sup>, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

15 \* R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

20 \* p représente 0, 1 ou 2 ; et

\* m représente 0.

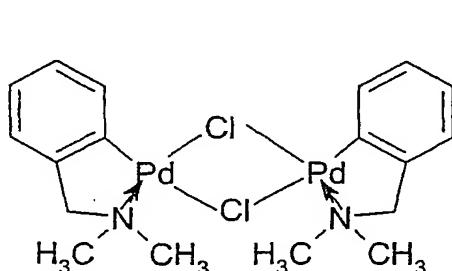
**[0116]** Un exemple tout à fait préféré de palladocycle de formule (IV) est un palladocycle, sous forme dimère, de formule (IV-1) suivante :



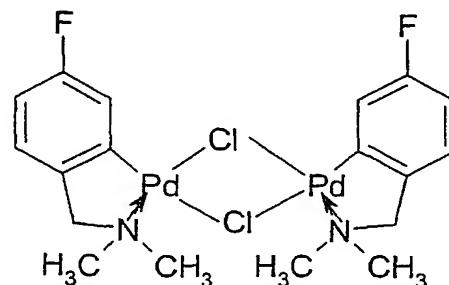
25 dans laquelle R<sup>5</sup> est tel que défini précédemment.

**[0117]** Parmi les composés de formule (IV-1) ci-dessus, on préfère en outre ceux pour lesquels R<sup>5</sup> représente l'hydrogène ou un atome d'halogène, fluor ou chlore par exemple.

**[0118]** Des palladocycles, sous forme dimère, particulièrement préférés sont les palladocycles P1 et P2 suivants :



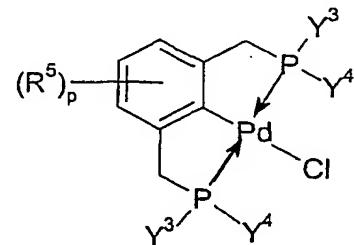
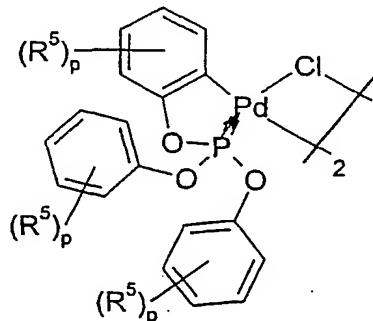
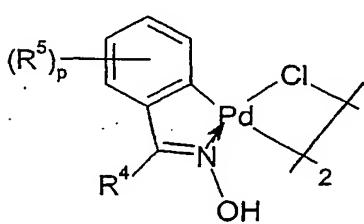
(P1)



(P2)

**[0119]** Bien entendu, tout autre palladocycle, tels que ceux présentés dans les divulgations de l'art antérieur, par exemple les articles cités précédemment, peuvent convenir pour le procédé de la présente invention.

**[0120]** À titre d'illustration uniquement, quelques exemples de tels palladocycles de l'art antérieur et utilisables dans le procédé de la présente invention, même s'ils ne répondent pas à la formule (IV) précédemment définie, sont les suivants :



15

où R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> et p peuvent par exemple prendre les valeurs définies pour la formule (IV) ci-dessus.

**[0121]** Les catalyseurs de type palladocycles utilisés dans le procédé de la présente invention sont sous forme liquide ou solide. Dans ce dernier cas, le catalyseur peut être introduit directement dans le réactif, ou après dilution dans un

solvant approprié, par exemple le solvant utilisé dans les étapes a) ou b), et tels que définis précédemment.

[0122] Le procédé de la présente invention, faisant intervenir des catalyseurs de type palladocycle avec des dérivés silylés, montre que le produit de réaction est quasiment exempt de produit d'homocouplage, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'ajout de phosphines. En outre, les rendements observés sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus avec les procédés de couplage décrits jusqu'à présent dans l'art antérieur, et les temps de réaction généralement plus courts que ceux connus dans l'art antérieur.

[0123] Une autre caractéristique très avantageuse du procédé de l'invention réside dans la très faible quantité de catalyseur nécessaire pour donner de très bons résultats, tant sur le plan qualitatif que sur le plan quantitatif. En effet, les quantités de catalyseur mises en œuvre dans le procédé de la présente invention sont généralement comprises entre 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1% en moles par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II). En particulier, le procédé de l'invention s'est montré tout à fait adapté et performant avec des quantités de catalyseurs inférieures à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II).

[0124] Dans l'exposé du procédé selon l'invention tel qu'il vient d'être décrit, les composés de formules (I), (I'), (II), (III) et (IV) sont soit disponibles directement dans le commerce, soit aisément préparés selon des modes opératoires classiques connus de l'homme du métier, modes opératoires disponibles par exemple dans la littérature scientifique, dans les brevets et demandes de brevets, les résumés des "Chemical Abstracts" et via l'Internet.

[0125] À l'issue de la réaction de couplage, le produit de réaction est séparé du milieu réactionnel, isolé et purifié, selon des techniques connues de l'homme du métier ou selon des modes opératoires connus et facilement accessibles à partir notamment des sources citées ci-dessus.

[0126] Le produit de réaction du procédé selon l'invention est un composé pouvant être représenté schématiquement par la formule (V) suivante, lorsqu'il est obtenu par couplage d'un composé porteur d'un groupe transférable et d'un composé porteur d'un groupe accepteur tels que définis précédemment, :



composé dans lequel  $\text{R}^{\text{T}}$  et  $\text{R}^{\text{A}}$  sont tels que définis précédemment.

**[0127]** Les composés (V) trouvent des applications tout à fait intéressantes dans de très nombreux domaines, comme par exemple ceux de l'agrochimie, de la 5 pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration de cristaux liquides, etc.

**[0128]** Les exemples suivants ont pour but d'illustrer le procédé de la présente invention, sans toutefois y apporter une quelconque limitation.

**10 EXEMPLES**

**Synthèse du catalyseur P1**

**[0129]** Dans un réacteur, sont chargés du chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ , 1,26 g), 15 du chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ , 0,6 g) et 30 mL d'eau. Le mélange agité est porté à ébullition pendant 1 heure 30. L'eau est évaporée sous pression réduite et le solide obtenu est repris dans 10 mL de méthanol. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide brun est dissous dans 35 g de méthanol, puis de la N,N-diméthylbenzylamine (1,06 g) est ajoutée.

**20** **[0130]** Le mélange est agité 5 minutes, puis de la triéthylamine (0,7 g) est additionnée, goutte à goutte, en 1 heure. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 8 heures. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé trois fois au méthanol et deux fois avec l'éther. Le solide jaune est séché sous pression réduite. On obtient 1,78 g de palladocycle P1 (Rendement : 91,2 %).

**25** **[0131]** Selon un mode opératoire similaire, on réalise également la synthèse du palladocycle P2 défini précédemment dans la description.

**Exemples de couplages à partir de diphenyldichlorosilane  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$**

**30** **[0132]** Dans un réacteur sont introduits 20 mL de dioxane et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, puis 20 mmoles de diphenyldichlorosilane ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ). Le mélange agité est chauffé 30 minutes à 100°C. Puis sont chargés à

70°C du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), du (4-trifluorométhyl)-bromobenzène (10 mmoles) et le palladocycle P2 (0,005 mmoles).

[0133] Le mélange est agité 30 minutes à 100°C puis refroidi à 40°C et hydrolysé avec 20 mL d'eau. La masse réactionnelle est extraite avec 2 x 20 mL de toluène.

5 Après évaporation des solvants des phases organiques réunies, 9,5 mmoles du produit attendu, (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène, sont obtenues (Rendement 95%).

#### Exemples de couplages à partir de méthylphényldichlorosilane (PhMeSiCl<sub>2</sub>)

10 [0134] Dans un réacteur sont introduits 20 mL d'anisole et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre. Sur le mélange agité et chauffé à 85°C, sont coulés ensuite, en 30 minutes, 20 mmoles de méthylphényldichlorosilane. Après 1 heure de maintien sous agitation à 85°C sont introduits du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), le bromure d'aryle (10 mmoles) et le catalyseur P1 (0,005 mmoles).

15 [0135] Le mélange est agité pendant 1 heure 30 minutes à 110°C, puis refroidi à 40°C avant hydrolyse avec 20 mL d'eau. La phase organique est séparée du milieu réactionnel et dosée par CPG (chromatographie en phase gazeuse) avec étalonnage interne. Les rendements (RR) obtenus en biphenyles (V) correspondants au bromure d'aryle de départ (II) sont reportés dans le tableau suivant :

$\begin{array}{c} R^T \\   \\ R-Si-X^1 \\   \\ R-X^2 \end{array}$ (I)	R <sup>A</sup> —X (II)	R <sup>T</sup> —R <sup>A</sup> (V)	RR (% en poids)
			99
			99
			96,8

Exemples de couplages à partir de méthylphénylpolysiloxane

[0136] Dans un réacteur sont introduits 20 mL d'anisole et 40 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre fine. Sur le mélange agité et chauffé à 85°C, sont coulés ensuite, en 10 minutes, 20 mmoles (exprimé en motif Si) d'huile silicone méthylphénylpolysiloxane, commercialisé par la société Rhodia sous le nom Rhodorsil H550®. Après une heure de maintien sous agitation à 85°C, on introduit le catalyseur P1 (0,005 mmoles) et le bromure d'aryle (10 mmoles).

[0137] Le mélange est agité et chauffé pendant 1 heure 30 minutes à 110°C puis refroidi à 40°C avant hydrolyse avec 20 mL d'eau. La phase organique est séparée par décantation et la phase aqueuse est extraite par 20 mL d'anisole. Les extraits organiques sont rassemblés et dosés par CPG (chromatographie en phase gazeuse) avec étalonnage interne. La conversion est totale et les rendements (RR%) obtenus sont les suivants :

Huile silicone	$R^A-X$ (II)	$R^T-R^A$ (V)	RR (% en poids)
Rhodorsil H550®			98
Rhodorsil H550®			99

## REVENDICATIONS

5        1. Procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, comprenant les étapes de :

a) activation d'un composé silicié porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;

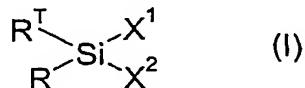
10      b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou consécutivement, dans un ordre quelconque,

c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.

15      2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent d'activation est un composé nucléophile anionique choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés.

20      3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'agent d'activation est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de baryum, et le sel de potassium de l'hexaméthyldisilazane.

25      4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé silicié porteur d'un groupe transférable est un dihalogénosilane répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

30      ° X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup>, identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chrome, brome et iode, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont identiques et représentent

chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

• R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R<sup>T</sup> défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, sec-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence parmi méthyle et éthyle, avantageusement R représente l'atome d'hydrogène, le radical phényle ou le radical méthyle ;

• R<sup>T</sup> représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué, R<sup>T</sup> représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable de formule (I) possède les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

• X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

• R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R<sup>T</sup> défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, sec-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;

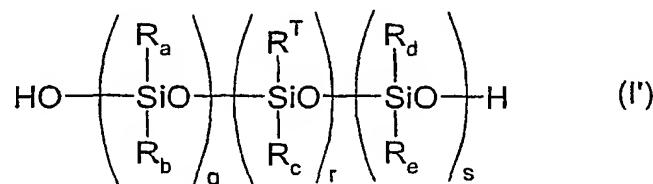
• R<sup>T</sup> représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans lequel le dihalogénosilane de formule (I) est choisi parmi les chlorosilanes.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le dihalogénosilane de formule (I) est le diphenyldichlorosilane, le méthylphényldichlorosilane ou le méthyltolyldichlorosilane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé silicié porteur d'un groupe transférable est une huile silicone.

5 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'huile silicone est un polysiloxane de formule (I') :



dans laquelle :

10  $R^T$  représente un groupe transférable tel que défini dans la revendication 4 ou la revendication 5 ;

$R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  et  $R_e$ , identiques ou différents sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical  $R^T$  précédemment défini ;

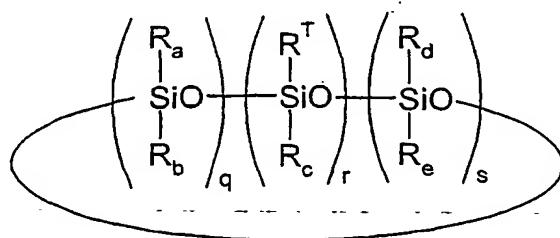
15  $r$  représente un nombre entier compris entre 1 et 10, bornes incluses ;

$q$  représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses ;

et

$q$  représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses, la somme  $q + r + s$  étant comprise entre 4 et 10, bornes incluses.

20 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le polysiloxane est sous forme cyclique :



11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) :

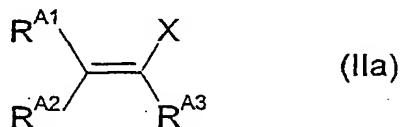


dans laquelle :

5       $\text{R}^A$  représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position  $\alpha$  d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;

10     X représente un groupe partant, de préférence, un atome d'halogène ou un groupe ester sulfonique de formule  $-\text{OSO}_2-\text{R}'$ , dans lequel  $\text{R}'$  est un groupe hydrocarboné.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIa) :



15

dans laquelle :

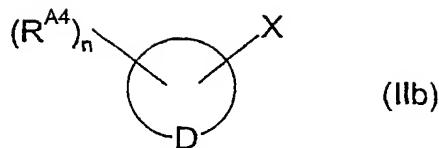
15      $\text{R}^{A1}$ ,  $\text{R}^{A2}$  et  $\text{R}^{A3}$ , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques ;

20     X symbolise le groupe partant tel que défini dans la revendication 11.

25     13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, le  $\beta$ -bromostyrène et le  $\beta$ -chlorostyrène.

30

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) :



dans laquelle :

D symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique .

5 X représente un groupe partant tel que défini dans la revendication 5 ;

$R^{A4}$ , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle ;  
n représente le nombre de substituants sur le cycle.

10 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

\* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

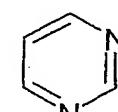
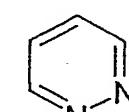
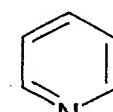
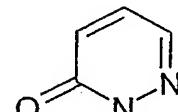
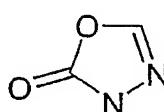
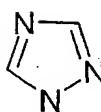
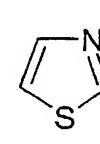
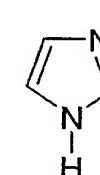
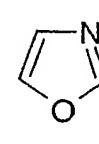
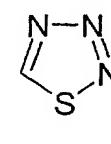
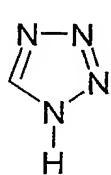
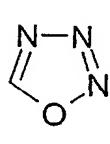
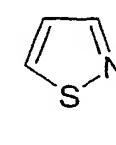
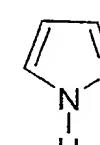
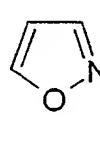
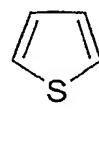
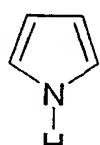
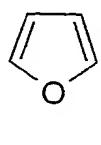
\* un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

25 30. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un carbocycle aromatique éventuellement substitué tel que le benzène, d'un bicycle aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphtalène ; un bicycle

partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène.

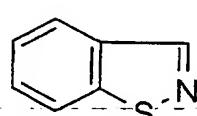
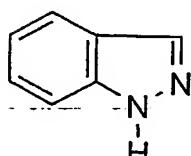
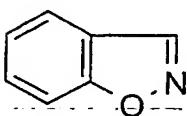
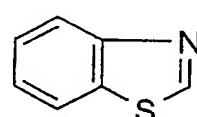
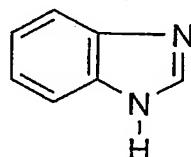
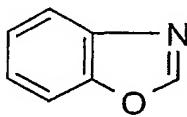
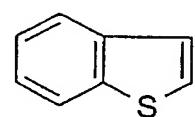
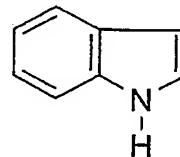
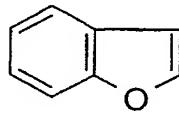
17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un hétérocycle choisi parmi :

- un hétérocycle aromatique :

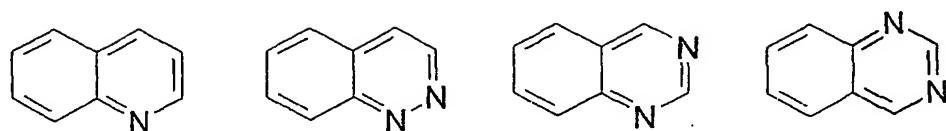


10

- un bicycle aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique :



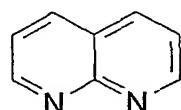
15



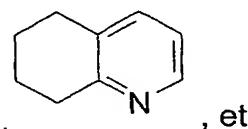
- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle :



5 - un bicycle aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques :



- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un hétérocycle aromatique :

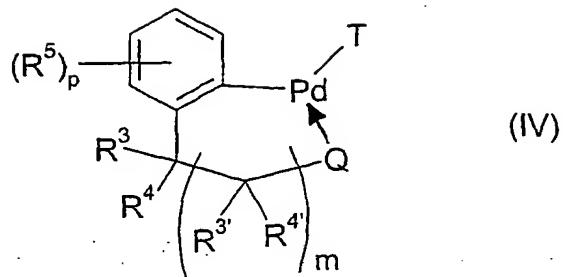


10 - un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle aromatique :



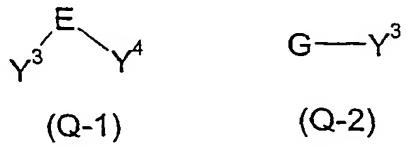
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans  
15 lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le p-chlorotoluène,  
le p-bromoanisole et le p-bromotrifluorométhylbenzène.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans  
lequel le composé palladocycle répond à la formule (IV) suivante :



dans laquelle :

\* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :



5 groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de

carbone ; et

-  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisi parmi :

10

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxycarbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

15

. un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone :

20

un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxycarbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;

. Y<sup>3</sup> et Y<sup>4</sup> pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone :

. Y<sup>3</sup> ou Y<sup>4</sup> pouvant former avec R<sup>4</sup> ou R<sup>4'</sup>, et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

. l'un de Y<sup>3</sup> ou Y<sup>4</sup> pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

5 - Y<sup>3</sup> pouvant en outre former un liaison avec R<sup>3</sup> (ou R<sup>3'</sup>) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y<sup>4</sup> peut représenter également le groupe hydroxy ;

\* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -SCF<sub>3</sub>, -ONO, -ONO<sub>2</sub>, -OSO<sub>2</sub>N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), -SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, -O(O)CR<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -N<sub>3</sub> et -OR<sup>8</sup> ;

10 \* R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>3'</sup> et R<sup>4'</sup>, identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>3'</sup> et R<sup>4'</sup>, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>3'</sup> ou R<sup>4'</sup> pouvant en outre former avec Y<sup>3</sup> et/ou Y<sup>4</sup> et/ou R<sup>5</sup>, ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

15 \* R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ; un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; un groupe de formule -R<sup>1</sup>-OH, -R<sup>1</sup>-SH, -R<sup>1</sup>-COOR<sup>2</sup>, -R<sup>1</sup>-CO-R<sup>2</sup>, -R<sup>1</sup>-CHO, -R<sup>1</sup>-CN, -R<sup>1</sup>-N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -R<sup>1</sup>-CO-N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -R<sup>1</sup>-SO<sub>3</sub>Z, -R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>Z, -R<sup>1</sup>-Y, -R<sup>1</sup>-CF<sub>3</sub> ; formules dans lesquelles R<sup>1</sup> représente un lien valentiel ou un

groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, 5 isopropylène, isopropylidène ; les groupes R<sup>2</sup> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe R<sup>2</sup> ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ; R<sup>5</sup> peut en outre former avec R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>3'</sup> ou R<sup>4'</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> ou un autre substituant R<sup>5</sup>, ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé 10 comprenant 5 ou 6 chaînons ;

- \* R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, linéaire ou ramifié ;
- \* R<sup>8</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, linéaire ou ramifié ;
- \* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3 15 ou 4 ; et
  - \* m représente 0 ou 1,
  - le palladocycle de formule (IV) pouvant également se présenter sous forme dimère.

20 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le palladocycle de formule (IV) possède une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- \* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



25 dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;
- Y<sup>3</sup> et Y<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y<sup>3</sup> ou Y<sup>4</sup> pouvant en 30 outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- 42 -

-  $Y^3$  pouvant en outre former un liaison avec  $R^3$  (ou  $R^{3'}$ ) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas  $Y^4$  peut représenter également le groupe hydroxy ;

\* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence -Cl ;

\*  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{3'}$  et  $R^{4'}$ , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

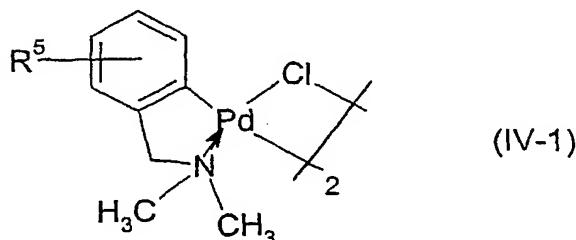
\*  $R^5$ , identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

\* p représente 0, 1 ou 2 ; et

\* m représente 0.

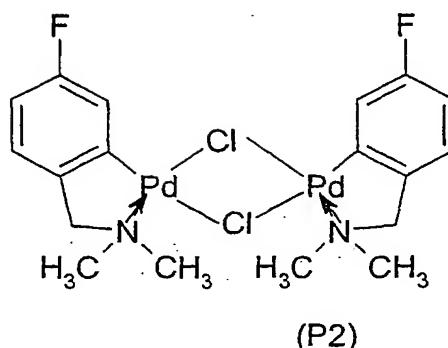
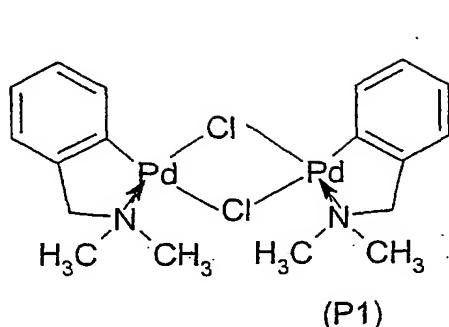
15

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle répond à la formule (IV-1) suivante :



dans laquelle  $R^5$  est tel que défini à la revendication 16, de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle est choisi parmi le palladocycle P1 ou la palladocycle P2 :



23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre est généralement comprise entre 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1%, en particulier inférieure à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant de l'étape a) est le dioxane ou l'anisole.

10

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre, entre l'étape b) et l'étape c), l'addition d'un agent de transfert phase.

**26.** Procédé selon la revendication 25, dans lequel l'agent de transfert de phase est choisi parmi l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
20 comprenant les étapes de :

- a) activation d'un dichlorosilane par un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux ;
- b) addition d'un halogénure d'aryle et d'un catalyseur palladocycle, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage.

28. Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :

- a) activation de diphenyldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur

5 palladocycle P2, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent

de transfert de phase ;

- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.

29. Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :

- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur

10 palladocycle P1, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;

- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.

30. Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :

- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (2-méthyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1,

20 en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;

- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (2'-méthyl)phénylbenzène.

25 31. Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :

- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-méthoxy)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1,

en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;

- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-méthoxy)phénylbenzène.

32. Procédé selon l'une des revendications 1-26, comprenant les étapes de :

- a) activation d'une huile silicone par de un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux ;
- 5 b) addition d'un halogénure d'aryle et d'un catalyseur palladocycle, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage.

33. Procédé selon la revendication 32, comprenant les étapes de :

- 10 a) activation de méthylphénylpolysiloxane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1 ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.

15

34. Procédé selon la revendication 32, comprenant les étapes de :

- a) activation de méthylphénylpolysiloxane par de l'hydroxyde de sodium ;
- 20 b) addition de (4-méthoxy)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1 ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-méthoxy)phénylbenzène.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 7	C07B37/04	C07C22/08	C07C17/14
			C07C43/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIYAMA T.: "Highly Selective Cross-Coupling Reactions of Aryl(halo)silanes with Aryl Halides : A General and Practical Route to Functionalized Biaryls" TETRAHEDRON, vol. 50, no. 28, 1994, pages 8301-8316, XP002285483 page 8302 - page 8308; tables 1-6 page 8305, paragraphs 1,2 page 8313, last paragraph -----	1-14, 19-22
A	T.HIYAMA: "How I came across the silicon-based cross-coupling reaction" J.ORGANOMET.CHEM., no. 653, 2002, pages 58-61, XP004361503 cited in the application page 59, left-hand column; figure 2 -----	1-22  -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 March 2005

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002186

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>C.NAJERA: "Highly active oxime-derived palladacycle complexes for Susuki-Miyaura and Ullmann-type coupling reactions"  J.ORG.CHEM., no. 67, 2002, pages  5588-5594, XP002285485  cited in the application  Le document en entier et en particulier  page 5589, right-hand column; figure 1</p> <p>-----</p>	15-18
A	<p>HERRMANN W A: "Palladacycles as structurally defined catalysts for the Heck olefination of chloro- and bromoarenes"  ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION,  VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE,  vol. 34, no. 17,  15 September 1995 (1995-09-15), pages  1844-1848, XP002125563  ISSN: 0570-0833  the whole document</p> <p>-----</p>	15-18
X	<p>US 2002/183516 A1 (WANG ZHIGANG ET AL)  5 December 2002 (2002-12-05);  claims; examples</p> <p>-----</p>	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/002186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002183516 A1	05-12-2002	AU 7530201 A WO 0194355 A1	17-12-2001 13-12-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR2004/002186

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C07B37/04 C07C22/08 C07C17/14 C07C43/205

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 C07B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HIYAMA T.: "Highly Selective Cross-Coupling Reactions of Aryl(halo)silanes with Aryl Halides : A General and Practical Route to Functionalized Biaryls" TETRAHEDRON, vol. 50, no. 28, 1994, pages 8301-8316, XP002285483 page 8302 - page 8308; tableaux 1-6 page 8305, alinéas 1,2 page 8313, dernier alinéa -----	1-14, 19-22
A	T.HIYAMA: "How I came across the silicon-based cross-coupling reaction" J.ORGANOMET.CHEM., no. 653, 2002, pages 58-61, XP004361503 cité dans la demande page 59, colonne de gauche; figure 2 ----- -/-	1-22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche Internationale

23/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bedel, C

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/002186

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	C.NAJERA: "Highly active oxime-derived palladacycle complexes for Susuki-Miyaura and Ullmann-type coupling reactions" J.ORG.CHEM., no. 67, 2002, pages 5588-5594, XP002285485 cité dans la demande Le document en entier et en particulier page 5589, colonne de droite; figure 1 -----	15-18
A	HERRMANN W A: "Palladacycles as structurally defined catalysts for the Heck olefination of chloro- and bromoarenes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 34, no. 17, 15 septembre 1995 (1995-09-15), pages 1844-1848, XP002125563 ISSN: 0570-0833 Le document en entier -----	15-18
X	US 2002/183516 A1 (WANG ZHIGANG ET AL) 5 décembre 2002 (2002-12-05) revendications; exemples -----	1-22

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002186

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002183516 A1	05-12-2002 WO	AU 7530201 A WO 0194355 A1	17-12-2001 13-12-2001